

走査 SQUID 磁気顕微鏡



技術解説

宮戸 祐治*, 糸崎 秀夫**

Scanning SQUID magnetic field microscope

Key Words : laser SQUID microscope, STM-SQUID, AFM-SQUID,
magnetic field imaging

1. はじめに

約一世紀前、オランダ ライデン大学の H. K. Onnes による Hg の超伝導現象の発見を端緒として、これまでに様々な超伝導体が発見され、現在、リニア新幹線などの形でまさに大きく花開こうとしている。エレクトロニクスの分野においても、超伝導体を利用したデバイス応用が進められている。そのデバイスの1つに超伝導量子干渉素子 (SQUID) がある。SQUID は、超高感度な磁気センサで、超伝導ループ内に Josephson 接合を設けた構造をしている。超伝導状態では、電子が Cooper 対としてコヒーレントな状態に凝集し、波としての性質を発現するため、ループ内で干渉が起きる。その干渉状態が SQUID のループに加わった磁場によって変化することを利用して、医療、地質探査、非破壊検査、材料研究、量子情報処理など幅広い分野においてその応用が検討され、一部実用化も進んでいる。はじめて発

明された時の SQUID¹ もそうであったように、金属系の低温超伝導体により作製された SQUID は、液体ヘリウム温度程度の極低温で動作する。SQUID が発明されて以来、地磁気の1億分の1以下にも及ぶ超微小磁気の測定が可能なることから、冷却の必要があるものの、低温超伝導体 SQUID (LTS-SQUID) は脳磁等の生体磁気計測へと展開され、現在、臨床診断にも用いられている。

一方、銅酸化物に代表される超伝導フィーバを巻き起こした高温超伝導体でも SQUID (HTS-SQUID) が作製されており、液体窒素温度程度の冷却で十分に動作できるため、実用的な使用の際に有利なことから、応用研究が進展している。近年、磁気記録媒体の高密度化など、磁性材料や磁気デバイスの微細化の進展や、スピン計測の重要性の高まりなどの背景があり、微細な磁気構造を観察することを目的として、SQUID を磁気顕微鏡に応用する研究も進められている。本稿では、我々が進めている HTS-SQUID の磁気顕微鏡への応用展開について紹介する。



* Yuji MIYATO

1978年6月生
京都大学大学院工学研究科電子工学専攻
博士後期課程修了 (2007年)
現在、大阪大学 大学院基礎工学研究科
システム創成専攻 助教 博士(工学)
超伝導応用工学
TEL : 06-6850-6313
FAX : 06-6850-6312
E-mail : miyato@sup.ee.es.osaka-u.ac.jp



** Hideo ITOZAKI

1950年10月生
ノースウェスタン大学大学院材料科学科
博士課程修了 (1982年)
現在、大阪大学 大学院基礎工学研究科
システム創成専攻 教授 Ph.D 超伝導
エレクトロニクス
TEL : 06-6850-6310
FAX : 06-6850-6310
E-mail : itozaki@ee.es.osaka-u.ac.jp

2. 走査 SQUID 磁気顕微鏡

走査 SQUID 磁気顕微鏡は、磁気センサである SQUID を試料上で走査し、試料表面からの漏れ磁気を測定、磁気をマッピングすることにより、磁気像を得る顕微鏡である。同様に試料表面の磁気分布を測定できる顕微鏡には、他にも様々な方式のものが開発されている。最近、よく用いられる磁気顕微鏡は、原子間力顕微鏡 (AFM) の応用版にあたる磁気力顕微鏡 (MFM) である。MFM は磁性体コートしたカンチレバーを用いることを特徴としており、試料表面の磁場とカンチレバーの磁性体が相互作用することにより、カンチレバーの振動位相が変化するので、それを磁気像として画像化している。現状で 10 nm 程度の高い分解能が報告されている^{2,3}。

しかし、MFMで測定された磁気情報は試料上の磁気勾配によって生じる力に由来するものであり、磁気の定量解析が難しいとされる。走査SQUID磁気顕微鏡に用いられているSQUIDは、相対値ではあるが、定量的な値として磁気強度を知ることができる。また、MFMは磁気による「力」を計測しているため、カンチレバーの先と試料表面の間に働く原子間力の影響を受けやすく、取得された磁気像に、表面形状像の凹凸が重なることがある。一方、走査SQUID磁気顕微鏡の開発当初において、SQUIDの素子サイズが数mm以上もあり、磁気を受ける面積が大きいこともあって空間分解能は低かった。また、室温・大気中にある試料を測定する場合は、真空隔壁を設ける必要があるため、SQUIDを試料から μm 程度は離さざるを得ない。この状態で試料をX, Y方向のみに走査させて磁気像を得る方式のものは、空間分解能はそれほど高くなかった。そのため、根本的に分解能を向上させようと、SQUID素子サイズをサブ μm 以下に微細化し、さらにそのデバイスを走査プローブ顕微鏡に組み込み、素子自体を試料に近づけることで、走査SQUID磁気顕微鏡の空間分解能および磁気感度の向上が図られてきた。試料は真空中・極低温での測定に限られることになるが、カンチレバーの先端に微小なSQUIDを設けるものや^{4,5}、ガラスチューブを引き延ばして切断した断面の微小開口部にSQUIDを作り込むものなど⁶、LTS-SQUIDを用いる方式が開発されている。後者のもの(SQUID-on-tip)は、開口直径が数10~数100nmと極限まで先を細めたガラスチューブを巧みに超伝導ループとして利用することにより、これまで実現されていなかった超微小サイズのnano-SQUIDを実現しており、その感度は単一電子スピン計測も可能な域に達し、空間分解能も100nm以下とされる⁷。こうした走査SQUID磁気顕微鏡の進展は、磁気イメージングの新たな扉を開く可能性を秘めている。

しかし、SQUID-on-tipのような方式の走査SQUID磁気顕微鏡は、低温超伝導体でしか実現できていないことから、測定温度や環境などに制限がある。そこで、様々な条件で測定できるよう、我々は大気・室温(あるいは温度可変)下にある試料に対して磁気像の取得、さらには従来よりも分解能を向上させることを開発目標として、HTS-SQUIDを

採用し、走査SQUID磁気顕微鏡の開発を進めてきた。室温・大気中の試料測定には真空隔壁を必要とするため、従来よりも分解能を向上させるには新たなアプローチが必要であった。その解決策として、高透磁率のパーマロイ線の先を尖らせたプローブをSQUIDと試料の間に設け、そのプローブを、磁束を伝搬させるフラックスガイドとすることで、プローブの先端でとらえた磁束をSQUIDに導くことにした^{8,9}。開発した装置の概要を図1に、プローブ部の光学写真を図2に示す。プローブは、アクリル製の窓を貫通するように固定し、その窓でクライオスタット内部を真空封止している。そのクライオスタット内に配置するHTS-SQUIDには、SrTiO₃基板上に薄膜化した高温超伝導体のYBa₂Cu₃O_{7- δ} (YBCO)を微細加工し、SQUIDとしたものを用いている。YBCOの臨界温度は約90Kのため、液体窒素温度(77K)程度に冷却して動作させる。全体のシステムでは、プローブが試料に触れないようにステージの高さをZステージで調整した上で、試料をXYスキャナで走査することにより、磁気像を取得する。図3は千円札を観察した結果である¹⁰。左図は光学顕微鏡写真、右図は本顕微鏡による磁気像である。お札は磁気インクが使用されているため、磁気画像として紙幣の意匠をとらえている。このような画像はプローブがない場合には観察されないため、プロ

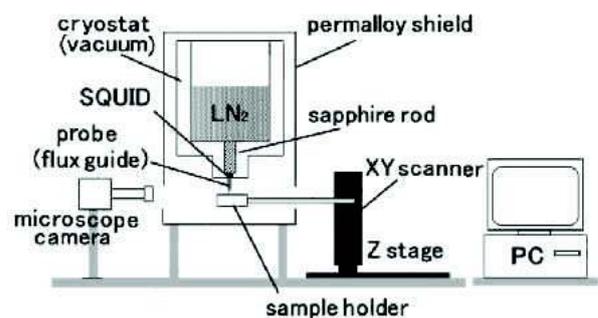


図1 開発した走査SQUID磁気顕微鏡。



図2 プローブ部の光学写真。

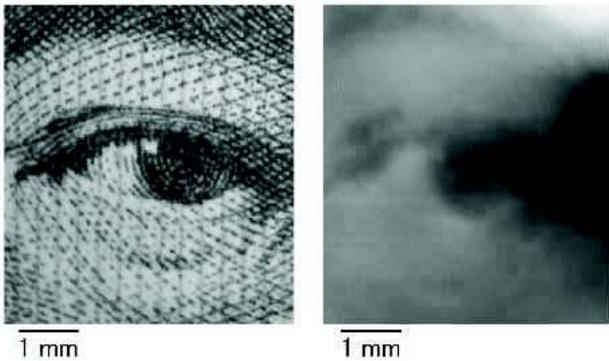


図3 千円札の光学写真(左)と取得した磁気像(右)。

プローブは試料の局所磁気の測定において重要な役割を担っている。実際には SQUID と試料の間は遠いが、プローブの効果で SQUID をプローブの先端付近の位置まで試料に接近させたことと等価だと考えられる。ただし、試料に対してプローブ先端を光学顕微鏡で横から覗いて可能な限り近づけても、プローブを試料にぶつけないようにするには、プローブ先端は試料からサブ mm 程度離さなければならず、空間分解能はこのサブ mm 程度に制限されている。

3. レーザ SQUID 磁気顕微鏡

磁気イメージングの観点から、走査 SQUID 磁気顕微鏡を非磁性体の半導体デバイスの評価手法に発展させる目的で開発したものが、レーザ SQUID 顕微鏡である。本顕微鏡手法は、測定対象物の半導体にレーザを点照射することで微小領域に電流を誘起し、その電流によって発生した磁気を SQUID により計測することを測定原理としている。レーザ光は μm サイズまで集光が可能であり、半導体中に誘起される電流の広がりも空間的に限られるため、SQUID 顕微鏡単体が有する分解能以上の微小領域において、イメージングすることができる。開発したレーザ SQUID 磁気顕微鏡の装置構成およびその外観を図4と図5に示す¹¹。測定には多結晶 Si 太陽電池を用い、電池表面にレーザ光が照射できるよう太陽電池を下に向けて走査ステージに載せ、レーザ光を下から照射する。磁気顕微鏡のところは、図1で示した走査 SQUID 磁気顕微鏡とほぼ同様であるが、レーザ光をライトチョッパーにより 1 kHz で変調して、SQUID の出力を同期検波することで、S/N を向上させている。太陽電池表側から点照射したレーザで誘起された光電流によって生じる磁気を、太陽

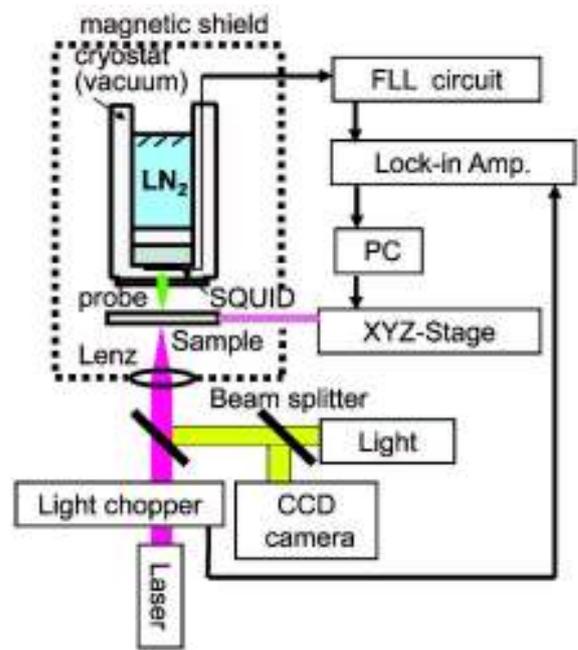


図4 レーザ SQUID 磁気顕微鏡の構成。

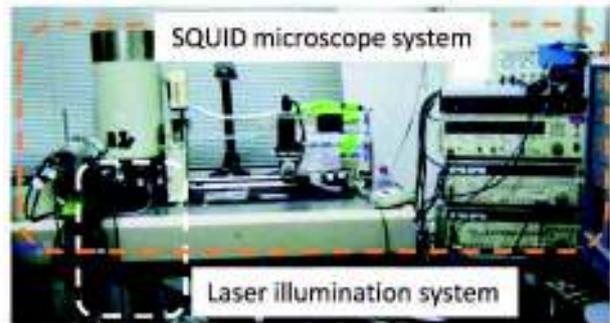


図5 レーザ SQUID 磁気顕微鏡装置の外観。SQUID 顕微鏡部の磁気シールド内に試料を置き、試料下の対物レンズによってレーザをフォーカスして照射する。

電池裏側からプローブを介して SQUID によって測定する。この時、プローブとレーザ光照射の相互の位置関係を固定して、太陽電池を走査することにより、磁気像を取得する。この場合、取得した磁気像において、各画素の磁気の強さは、各画素の位置でレーザ照射したときの光誘起電流の大きさを反映している。

図6は、レーザ SQUID 磁気顕微鏡により、多結晶 Si 太陽電池を観察した例である¹²。3 mW (波長 780 nm) の半導体レーザを用いて、測定を行った。図6(a)は、測定した太陽電池表面の光学顕微鏡写真であり、数 mm 程度の大きさの結晶粒から構成されていることが分かる。また、図6(b)は、図6(a)と同じ場所において、レーザ SQUID 磁気顕微

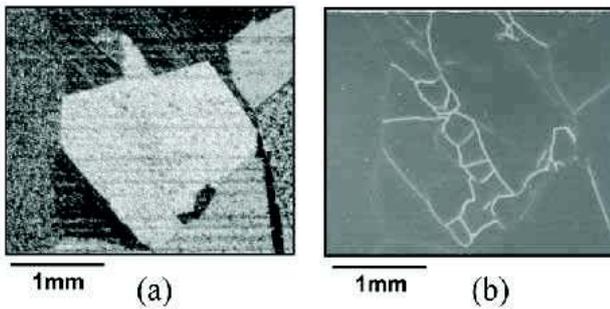


図6 レーザ SQUID 磁気顕微鏡で測定した多結晶 Si 太陽電池。
(a) 光学顕微鏡像, および (b) 磁気像。

鏡により取得した磁気像である。光学顕微鏡で観察された結晶粒内に、さらに微細な磁気構造が観察されている。この網目状に見える線の部分は、その周辺よりも磁気が弱くなった場所であり、レーザによる光誘起電流が小さかったことを意味する。つまり、これらの位置に、太陽電池の発電にほとんど寄与しない欠陥があると考えられるが、光学顕微鏡像からは結晶粒界と判別できない位置にも存在しており、使用した波長からレーザの侵入長を考慮すると、結晶内部の結晶粒界などが見えている可能性がある。また、試料に電極を付けることなく非破壊で欠陥観察を行うことが可能であり、本レーザ SQUID 磁気顕微鏡は、多結晶太陽電池のような半導体の構造・欠陥解析に有用であると考えられる。

4. STM-SQUID 磁気顕微鏡

SQUID にプローブを組み合わせた磁気顕微鏡の空間分解能は、サブ mm が限界であった。その理由は、プローブ先端と試料との間が、サブ mm も離れていることにある。これは、開発した装置のスキヤナ可動方向が XY 方向に限られており、試料の傾きあるいは凹凸のため、プローブを試料に対して μm 以下の精度で接近させることが難しかったことによる。走査時に、試料の凹凸に応じて Z 方向にも試料を動かすことができれば、プローブを極限まで試料に近づけることができ、より局所的な磁気測定が可能になると期待される。表面の凹凸に沿って上下に試料を動かしながら、プローブを走査する機能を有する顕微鏡として、走査プローブ顕微鏡がある。中でも、走査トンネル顕微鏡 (STM) は、非常に尖った金属製のプローブと導電性試料の間に電圧を印加し、プローブを試料に接近させるとトンネル電流が流れるので、そのトンネル電流が一定にな

るよう、フィードバック制御により Z 方向のスキヤナを動かすことで、プローブ先端と試料の間の距離を数 nm 以下に保つことができる。そこで、新たな改良として、SQUID 顕微鏡に STM の機構を組み合わせることにし、STM-SQUID 磁気顕微鏡を開発した¹³。STM-SQUID 装置のブロックダイアグラムおよびその外観を図7および図8に示す。鉄とニッケルの合金であるパーマロイのプローブは、電気を良く流すので、STM のプローブとして用いることができ、STM の機構によって、プローブ先端を試料に限りなく接近できる。そして、プローブはフラックスガイドとして試料近傍の磁気を SQUID に伝達することもできる。実際の装置は、SQUID の冷却と容易なプローブ交換ができるように設計したクライオスタットヘッドを、改造した市販の走査プローブ顕微鏡装置に搭載した。STM の制御により表面形状を、さらに走査 SQUID 磁気顕微鏡の機能によ

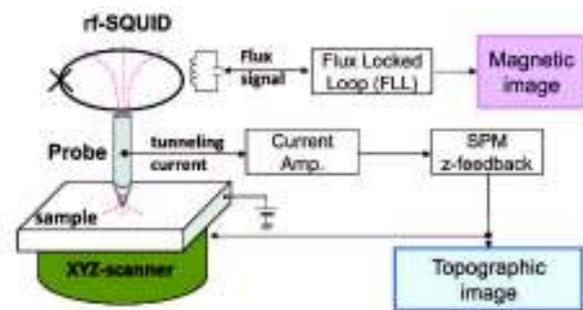


図7 STM-SQUID のブロックダイアグラム。STM でプローブ試料間距離制御を行うことで表面形状像が得られ、それと同時に SQUID の出力から、磁気像が得られる。

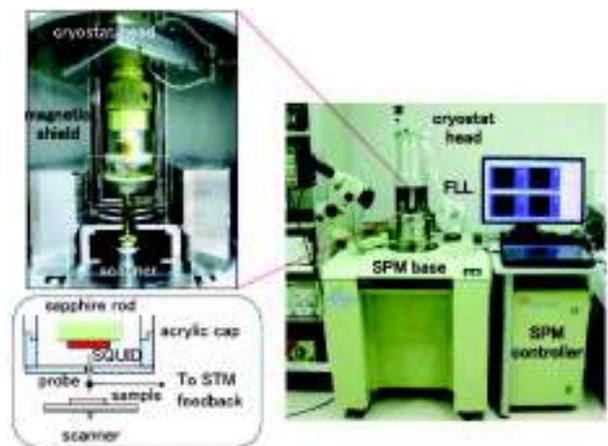


図8 開発した STM-SQUID 装置の外観と搭載したクライオスタットヘッドの様子。ヘッドの先は、アクリルキャップごとプローブを交換できる。

り磁気像を同時取得できるようになった。また、分解能の向上には、プローブをさらに尖らせることも重要である。機械研磨でも先端曲率半径を $10\ \mu\text{m}$ 程度にすることはできていたが、過塩素酸を電解液として電解研磨することにより、先端曲率半径 $100\ \text{nm}$ 以下のプローブを再現性よく作れるようになった¹⁴。図9に作製したプローブの電子顕微鏡写真を示す。図に示すように先端曲率半径が約 $10\ \text{nm}$ のプローブも作製可能である。プローブと試料の間の距離を、数 nm とこれまで以上に試料に接近させることにより、プローブ先端から試料近傍の局所的な磁気を SQUID に効率的に導くことで、磁気像の空間分解が大きく向上した¹⁵。

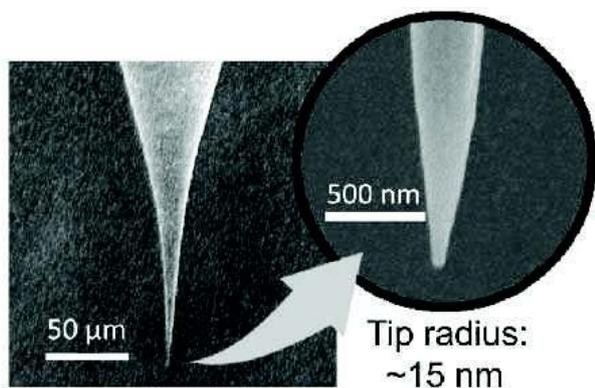


図9 電解研磨で作製したパーマロイプローブ。

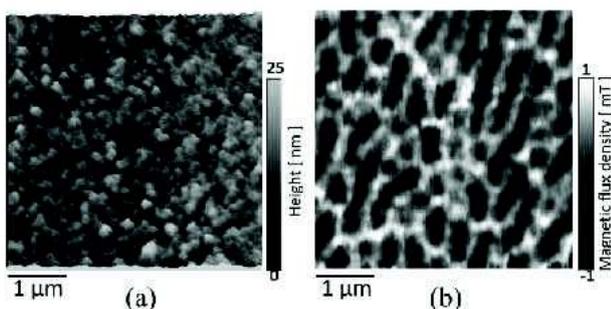


図10 STM-SQUIDにより観察したNi薄膜の迷路模様の磁区パターン。(a)表面形状像、および(b)磁気像。

STM-SQUIDにより様々な磁性体試料の測定を行ってきたが、その一例として、Ni薄膜を測定した結果を図10に示す。この試料はシリコン基板上に膜厚約 $300\ \text{nm}$ をスパッタにより堆積させたものである。図10(a)より、その表面は極めて平滑であり、 nm スケールの微細な凹凸が観察されている。一方、

図10(b)は磁気像であり、迷路模様の磁区構造が確認できる。 $100\ \text{nm}$ 程度の分解能で観察でき、磁性体試料に対してSTM-SQUIDにより、サブ μm 以下の空間分解の磁気像の取得に成功した。また、磁気観察においてよく用いられるMFMでは、表面形状の影響で磁気像に画像欠陥が見られることがあるが、STM-SQUIDではその影響が小さいことも確認している。ただし、STM-SQUIDでも全体として強い磁化を有している試料では、表面形状の影響が出ることもあるので注意を要する¹⁶。今後、さらに空間分解能を向上させるには、プローブの先端曲率半径を小さくすることや、SQUIDのS/Nを向上させることが重要だと考えており、プローブ研磨条件の最適化、およびプローブとSQUIDの磁気的なカップリングの向上により、さらに微弱な磁気を測定できる可能性がある。

5. AFM-SQUID 磁気顕微鏡

STM-SQUID 磁気顕微鏡は、STMの観察測定のために、試料表面が導電性をもつことが必須である。そのため、STM-SQUIDでは、部分的にでも観察エリアに絶縁性があるような試料を測定することは難しく、絶縁性試料では測定エリア全面を金属コートする必要がある。そのため、絶縁性の試料をそのまま測定することが求められる場合には向いていない。そこで、STMの代わりに絶縁性試料の観察が可能な原子間力顕微鏡 (AFM) を併用したAFM-SQUID磁気顕微鏡を開発した。AFMの実現には、プローブに働く「力」を検出しなければならない。そこで、「力」センサとして一般のAFMでも使われることが多かった音叉型水晶振動子を用いた。この音叉型水晶振動子は、周波数基準としてクォーツ時計に使われているもので、その振動は電圧信号として検出される。開発したAFM-SQUIDの装置構成と装置の写真を図11および図12に示す。図12(c)は音叉型水晶振動子にとりつけたプローブ部の写真である。2本のフォークの歯のうち片方に、パーマロイのプローブを接着剤で固定している。そして、別に用意した励振用の圧電体により、水晶振動子とその共振周波数で微小振幅振動させて、周波数検出すること (FM-AFM) により、AFM-SQUIDを実現した。FM-AFMでは、プローブ試料間に力が働くと、プローブが取り付けられた水晶振動子の共振周波数が

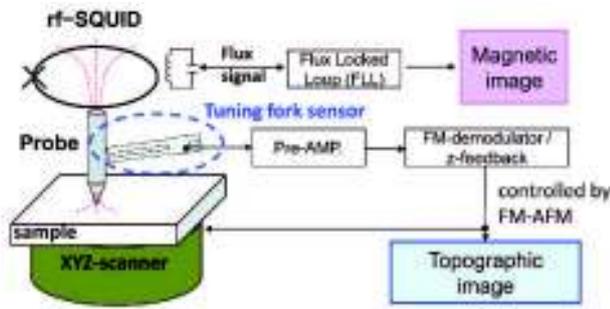


図11 AFM-SQUIDのブロックダイアグラム。STM-SQUID (図7) では、プローブに配線し、トンネル電流を直接検出するが、AFM-SQUID では「力」センサである音叉型水晶振動子を用いて「力」検出している。

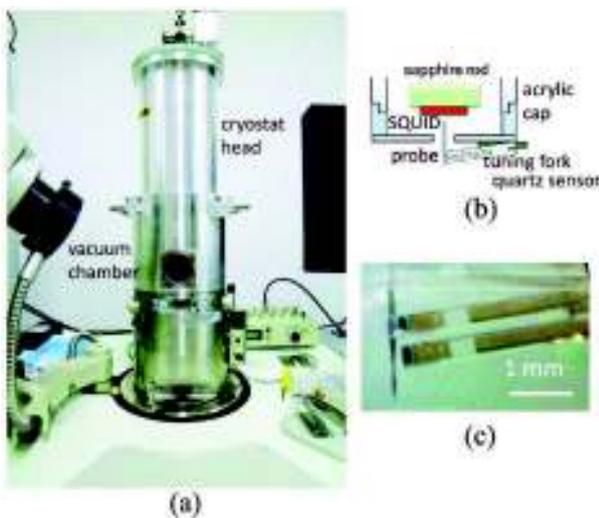


図12 開発した AFM-SQUID 装置の外観。
(a) 専用真空チャンバーに装置をセットした様子。
(b) 真空チャンバー内の音叉型水晶振動子およびプローブ等の配置。
(c) プローブを接着した音叉型水晶振動子の拡大写真。

シフトするので、これを検出、一定のシフト量になるようにフィードバック制御することにより、プローブ・試料間の距離が保たれる。プローブを試料に近づけることができれば、あとは STM-SQUID の場合と基本的には同様であり、AFM-SQUID においても試料の表面形状像と磁気像を同時取得することができる。こうして、絶縁性、導電性を問わず測定できる AFM の特徴により、STM-SQUID では測定できなかった絶縁体の表面形状観察が可能となった。なお、AFM-SQUID では、試料および SQUID を同じ真空槽内に置いて測定している。

磁性体試料の例として、絶縁性である鉄ガーネットを AFM-SQUID により測定した。その表面形状

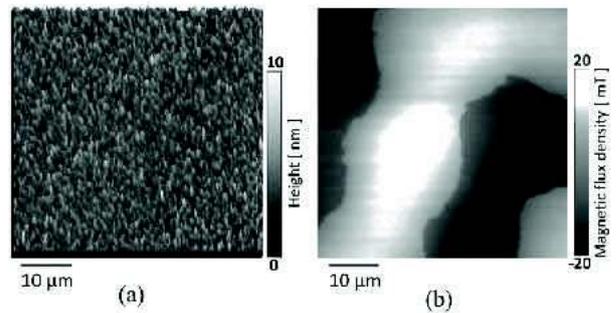


図13 AFM-SQUID により観察した絶縁体の鉄ガーネット試料の磁気構造。(a) 表面形状像と (b) その磁気像。

像と磁気像を、それぞれ図 13(a) および図 13(b) に示す。絶縁性の試料でも磁区が明瞭に観察されている。もちろん、導電性試料も測定可能で、測定できる試料の幅が STM-SQUID よりも広がっており、AFM-SQUID の有用性は高い。なお、STM-SQUID では、プローブは単に試料上をなぞるように走査されるが、AFM-SQUID では、さらにプローブが上下に振動している。磁気分解能へのプローブ振動の影響があることや、使用している装置上の制約によって STM-SQUID の場合よりも磁気シールド性能が低いことが課題である。

6. まとめ

我々はフラックスガイドの役割を担った高透磁率のプローブを用いることを特徴として、多様な走査 SQUID 磁気顕微鏡装置を開発してきた。プローブと HTS-SQUID を併用することで、試料の測定環境をコントロールできる利点を活かし、室温、あるいは大気中の測定が可能な装置とした。開発当初の SQUID 顕微鏡は試料上からサブ mm 離れた位置でプローブを走査していたが、走査プローブ顕微鏡と組み合わせることで、プローブ先端を nm オーダに近づけることが可能となり、空間分解能を飛躍的に向上させた。真空中や低温環境中、そして室温以上の高温の測定もターゲットとしている。我々が開発した走査 SQUID 磁気顕微鏡以外にも、SQUID-on-tip のような魅力的な装置が開発されており、現在も SQUID 顕微鏡は発展中である。このように SQUID 顕微鏡は、高い測定分解能と定量性能を有する磁気顕微鏡として開発が進められており、磁性材料などを対象とした分析機器として利用されることが、今まで以上に期待されている。

謝辞

本成果の一部は、大阪大学革新的研究教育基盤機器開発整備事業の援助を受けて行われた。現在、開発した装置群は共同利用装置として、大阪大学内および学外の方に公開している。試料測定依頼も受け付けているので、本装置群にご興味のある方は、著者まで連絡を頂ければ幸いである。

参考文献

- 1 R. Jaklevic, J. Lambe, A. Silver, and J. Mercereau, *Phys. Rev. Lett.* **12**, 159 (1964).
- 2 H. Saito, R. Sunahara, Y. Rheem, and S. Ishio, *IEEE Trans. Magn.* **41**, 4394 (2005).
- 3 K. Nagano, K. Tobar, M. Ohtake, and M. Futamoto, *J. Phys. Conf. Ser.* **303**, 012014 (2011).
- 4 J.R. Kirtley, M.B. Ketchen, K.G. Stawiasz, J.Z. Sun, W.J. Gallagher, S.H. Blanton, and S.J. Wind, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1138 (1995).
- 5 M. Hayashi, H. Ebisawa, H. Thanh Huy, and T. Ishida, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 182601 (2012).
- 6 A. Finkler, Y. Segev, Y. Myasoedov, M.L. Rappaport, L. Ne'eman, D. Vasyukov, E. Zeldov, M.E. Huber, J. Martin, and A. Yacoby, *Nano Lett.* **10**, 1046 (2010).
- 7 D. Vasyukov, Y. Anahory, L. Embon, D. Halbertal, J. Cuppens, L. Neeman, A. Finkler, Y. Segev, Y. Myasoedov, M.L. Rappaport, M.E. Huber, and E. Zeldov, *Nat. Nanotechnol.* **8**, 639 (2013).
- 8 T. Nagaishi, K. Minamimura, and H. Itozaki, *IEEE Trans. Applied Supercond.* **11**, 226 (2001).
- 9 H. Itozaki, T. Kondo, and T. Nagaishi, *Phys. C Supercond.* **392-396**, 1392 (2003).
- 10 T. Hayashi, R. Koetitz, H. Itozaki, T. Ishikawa, and U. Kawabe, *Phys. C Supercond.* **426-431**, 1591 (2005).
- 11 K. Kojima, S. Suda, X. Kong, and H. Itozaki, *Phys. C Supercond.* **445-448**, 979 (2006).
- 12 Y. Nakatani, T. Hayashi, and H. Itozaki, *Phys. C Supercond.* **471**, 1249 (2011).
- 13 T. Hayashi, M. Tachiki, and H. Itozaki, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **17**, 792 (2007).
- 14 N. Watanabe, Y. Miyato, S. Matsusawa, M. Tachiki, T. Hayashi, and H. Itozaki, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **23**, 1601804 (2013).
- 15 N. Watanabe, S. Matsusawa, Y. Miyato, and H. Itozaki, *J. Magn. Soc. Japan* **37**, 235 (2013).
- 16 N. Watanabe, Y. Miyato, M. Tachiki, T. Hayashi, D. He, and H. Itozaki, *Phys. Procedia* **36**, 300 (2012).